

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-100356

(43)Date of publication of application : 13.04.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/498
G03C 1/74

(21)Application number : 11-278749

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 30.09.1999

(72)Inventor : KUDO SHINJI

(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTOSENSITIVE MATERIAL AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a heat developable photosensitive material less liable to fog and having enhance infrared spectral sensitivity.

SOLUTION: The heat developable photosensitive material contains photosensitive silver halide, an organic silver salt, a reducing agent and a binder. The photosensitive silver halide has been dispersed in an organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3837979

[Date of registration] 11.08.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-100356
(P2001-100356A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
G 0 3 C 1/498		G 0 3 C 1/498	2 H 1 2 3
1/74	3 5 1	1/74	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-278749

(22) 出願日 平成11年9月30日 (1999.9.30)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 工藤 伸司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB18 AB23 AB28

BB00 BB23 BC00 BC01 BC12

CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カブリ発生が少なく、赤外分光感度が向上した熱現像感光材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に、有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を添加した後、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【請求項 3】 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、赤外増感色素、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 4】 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダー、赤外吸収色素を含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に、有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を添加した後、赤外吸収色素、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【請求項 5】 赤外増感された感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、赤外増感された感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 6】 赤外増感された感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液を準備し、かつ並行して有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を赤外増感処理した後、該有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に添加して、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【請求項 7】 水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られる有機銀塩の水系溶剤での調製時にゼラチンを加えて有機銀塩を調製し、順次、脱塩、脱水、乾燥することを特徴とする請求項 2、4 又は 6 記載の有機銀塩を含有する有機溶剤分散物の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱現像感光材料（以下単に感光材料ともいう）及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点か

らも処理廃液の減量が強く望まれている。

【0003】 処理廃液を出さないための技術としては、熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像感光材料が挙げられる。例としては米国特許第 3, 152, 904 号、同 3, 457, 075 号、及び D. モーガン (Morgan) と B. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver System)」イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 2 頁、1969 年に開示されている。

【0004】 このような熱現像感光材料は、還元可能な銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、及び還元剤を通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱した場合に還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対象をなし、画像の形成がなされる。

【0005】 また、特開平 11-160830 号には、銀塩、還元剤、バインダー、銀、ハロゲン化物イオンを有する固体イオン導電体の分解によって製造されるハロゲン化銀を含む感光材料を含む画像形成層を支承する支持体を含んでなるフォトサーモグラフィック要素が、特開昭 62-156653 号には、光熱写真材料の製造法が記載されているが、何れもカブリ発生が多く好ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、カブリ発生が少なく、赤外分光感度が向上した熱現像感光材料及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

【0008】 (1) 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【0009】 (2) 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に、有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を添加した後、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【0010】(3) 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、赤外増感色素、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【0011】(4) 感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダー、赤外吸収色素を含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に、有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を添加した後、赤外吸収色素、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【0012】(5) 赤外増感された感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料において、赤外増感された感光性ハロゲン化銀が有機溶剤分散されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【0013】(6) 赤外増感された感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーを含有する熱現像感光材料の製造方法において、有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液を準備し、かつ並行して有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を赤外増感処理した後、該有機銀塩を含有する有機溶剤分散塗布液に添加して、バインダー、還元剤を順次添加して塗布乾燥することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【0014】(7) 水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られる有機銀塩の水系溶剤での調製時にゼラチンを加えて有機銀塩を調製し、順次、脱塩、脱水、乾燥することを特徴とする前記2、4又は6記載の有機銀塩を含有する有機溶剤分散物の作製方法。

【0015】以下に本発明を更に詳しく説明する。本発明の請求項2、4又は6記載の有機溶剤分散された感光性ハロゲン化銀を、有機溶剤系 *ex situ* AgX という。有機溶剤系 *ex situ* AgX とはハロゲン化銀の分散物であり、分散溶剤としての主成分が有機溶剤である分散物を意味し、且つ、感光層塗布液の調製において本流となる調製プロセスに対し並行して別途ハロゲン化銀の分散物を準備し、各々調製した液を後で混合することを特徴とする。

【0016】主成分が有機溶剤であるとは具体的には有機溶剤の含有率が全分散溶剤の80重量%を越える分散物である。分散に用いる有機溶剤としては単独でも複数でも良くアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、フェノールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、シクロヘキサンなど脂肪族炭化水素、エーテル類、四塩化炭素、ジクロルメタン、ジクロルエタンなどのハロゲン化炭素などが挙げられる。なお、公知の有機

溶剤であれば分散溶剤として何でも良く特に上記の溶剤に限定されるものではない。

【0017】実際の有機溶剤系 *ex situ* AgX の調製方法は特開昭62-156653号や特開平11-160830号に紹介されているが特にこれに限定されるものではない。

【0018】本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特にこの中でも長鎖の(炭素数10~30、好ましくは15から25)脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。配位子が銀イオンに対する総安定度常数として4.0~10.0の値をもつような有機又は無機の錯体も好ましい。これら好適な銀塩の例としては、Research Disclosure、No. 17029及び29963に記載されており、以下のものが挙げられる。

【0019】有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔞酸、べへん酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩。銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等の銀塩、アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩乃至錯体、例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)、ヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸)の反応生成物の銀塩乃至錯体、チオン類の銀塩又は錯体、例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩乃至錯体、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩、サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩、及びメルカプチド類の銀塩。これらの中、好ましい銀塩としてはべへん酸銀、アラキジン酸銀またはステアリン酸銀である。

【0020】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、べへん酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を極少量混在させても

よい。

【0021】本発明においては有機銀塩は平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、かつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ 、特に $0.05\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ が好ましい。また単分散とは、ハロゲン化銀の場合と同義であり、好ましくは単分散度が $1\sim 30$ である。

【0022】また、本発明においては、有機銀塩は平板状粒子が全有機銀の 60% 以上有することが好ましい。本発明において平板状粒子とは平均粒径と厚さの比、いわゆる下記式で表されるアスペクト比（ARと略す）が 3 以上のものをいう。

【0023】 $AR = \text{平均粒径}(\mu\text{m}) / \text{厚さ}(\mu\text{m})$
有機銀をこれらの形状にするためには、前記有機銀結晶をバインダーや界面活性剤などをボールミルなどで分散粉砕することで得られる。この範囲にすることで濃度の高く、かつ画像保存性に優れた感光材料が得られる。

【0024】本発明においては、有機銀塩及びハロゲン化銀の総量は、銀量に換算して 1m^2 当たり 0.5g 以上 2.2g 以下であることが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また、銀総量に対するハロゲン化銀の量は重量比で通常 $1\%\sim 15\%$ だが、本発明においては 1% 未満であり実質的に 0% に近い量である。

【0025】有機銀塩の有機溶剤分散物の調製に際し実質的に *ex situ* AgX を含有しない有機銀塩の有機溶剤分散物の場合、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られる有機銀塩の水系溶剤での調製時に、ゼラチンを加え有機銀塩を調製すると有機溶剤の分散時の分散性が向上するため好適である。

【0026】本発明において、ハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものであり、熱現像系においては画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 、特に $0.02\mu\text{m}\sim 0.08\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が 40% 以下をいう。更に好ましくは 30% 以下であり、特に好ましくは 0.1% 以上 20% 以下となる粒子である。

【0027】単分散度 = (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) $\times 100$

ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数 $[100]$ 面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が 50% 以上、更には 70% 以上、特に 80% 以上であることが好ましい。ミラー指数 $[100]$ 面の比率は感光色素の吸着における $[111]$ 面と $[100]$ 面との吸着依存性を利用した T. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985) により求めることができる。

【0028】また、もう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径 $r\mu\text{m}$ として垂直方向の厚みを $h\mu\text{m}$ とした場合のアスペクト比 $= r/h$ が 3 以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が 3 以上 50 以下である。また粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに、 $0.01\mu\text{m}\sim 0.08\mu\text{m}$ が好ましい。これらは米国特許5,264,337号、同5,314,798号、同5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮鋭性も向上する。

【0029】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。しかし、本発明の感光性ハロゲン化銀は $0.5\text{mol}\%$ 以上の沃素を含有する沃臭化銀粒子からなることが好ましく、更に好ましくは $0.7\text{mol}\%$ 以上 $5\text{mol}\%$ 以下である。この範囲より沃度含有率が低いと必要な感度を得ることが難しく、沃度含有率が高いと現像性が劣化し、階調性が軟調になり好ましくない。

【0030】本発明に用いられる有機溶剤系 *ex situ* AgX 写真乳剤は、上述したように、特開昭62-156653号や特開平11-160830号等公知の方法により作製される。一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して $0.75\sim 30$ 重量%の量で含有することが好ましい。

【0031】本発明に用いられるハロゲン化銀には、照度不軌改良や改良調整のために、元素周期律表の6族から10族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましく、これらの金属イオンは金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体又は錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。これらの、遷移金属錯体及び金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される6配位錯体イオンが好ましい。

【0032】一般式 $[ML_m]^{n+}$

式中、Mは元素周期表の6～10族の元素から選ばれる遷移金属、Lは架橋配位子、mは0、1、2、3

10

20

30

40

50

又は4-を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物（弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物）、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレンシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なってもよい。

【0033】Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、レニウム (Re)、イリジウム (Ir) 及びオスミウム (Os) である。

【0034】以下に遷移金属配位錯イオンの具体例を示す。

【0035】1: $[\text{RhCl}_6]^{3-}$

2: $[\text{RuCl}_6]^{3-}$

3: $[\text{ReCl}_6]^{3-}$

4: $[\text{RuBr}_6]^{3-}$

5: $[\text{OsCl}_6]^{3-}$

6: $[\text{IrCl}_6]^{4-}$

7: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$

8: $[\text{RuBr}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

9: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]^{-}$

10: $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

11: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$

12: $[\text{Re}(\text{NO})\text{CN}_5]^{2-}$

13: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}(\text{CN})_4]^{2-}$

14: $[\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}_4]^{-}$

15: $[\text{Rh}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]^{-}$

16: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{CN}_5]^{2-}$

17: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

18: $[\text{Rh}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$

19: $[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$

20: $[\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$

21: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{-}$

22: $[\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{TeCN})]^{2-}$

23: $[\text{Ru}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$

24: $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{SeCN})]^{2-}$

25: $[\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}(\text{SCN})_4]^{2-}$

26: $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$

27: $[\text{Ir}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$

28: $[\text{IrCl}_6]^{2-}$

これらの金属錯体又は錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。

【0036】これらの金属のイオン、金属錯体及び錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0037】本発明のハロゲン化銀乳剤は分光増感色素によって分光増感されることが好ましい。用いられる色

素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素はシアニン色素、メロシアニン色素及び複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は通常利用されている核のいずれをも適用できる。即ち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核等で、これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核、即ちインドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核等が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されてもよい。

【0038】メロシアニン色素又は複合メロシアニン色素にはケトメチン構造を有する核として、ピラゾリン5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核等の5~6員異節環核を適用することができる。

【0039】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。本発明の熱現像感光材料の露光には、赤外半導体レーザー (780 nm, 820 nm) などが用いられる。

【0040】本発明における分光増感色素の添加量は、色素の種類及びハロゲン化銀の構造、組成、熟成条件、目的、用途などによって異なるが、ハロゲン化銀乳剤中の各感光性粒子の表面の単分子層被覆率30%以上90%以下になる様にすることが好ましく、更に40%~80%が特に好ましい。

【0041】ハロゲン化銀1モル当たりでの分光増感色素の添加適量は、乳剤中に分散したハロゲン化銀粒子の総表面積により変化するが600mg未満が好ましい。

更に450mg以下が好ましい。

【0042】増感色素の溶剤としては、従来用いられている水混和性の有機溶剤が使用でき、アルコール類、ケトン類、ニトリル類、アルコキシアルコール類等、具体例として、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、アセトン、アセトニトリル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等がある。

【0043】また分光増感色素の分散剤として、従来界面活性剤が用いられてきた。界面活性剤には、アニオン

型、カチオン型、ノニオン型、両イオン性型の界面活性剤があるが、本発明においては、これらいずれの界面活性剤も使用できる。

【0044】増感色素の添加時期は、ハロゲン化銀形成後、有機銀塩形成前でも良く、また有機銀塩を分散後、感光層塗布液の調製時のいずれの時期でも良い。

【0045】これらの増感色素は単独で用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよく、増感色素の組み合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素と共に、それ自身分光増感作用をもたない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0046】本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱することで現像される。加熱温度としては80℃以上200℃以下が好ましく、更に好ましくは100℃以上150℃以下である。加熱温度が80℃以下では短時間で十分な画像濃度が得られず、また200℃以上ではバインダーが熔融し、ローラーへの転写など、画像そのものや搬送性にも悪影響を及ぼし好ましくない。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0047】本発明の熱現像感光材料は支持体の両側上に少なくとも一層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成しても良いが、感光性層の上に少なくとも1層の非感光性層を形成することが好ましい。感光性層に通過する光の量又は波長分布を制御するためにフィルター層を形成しても良いし、感光性層に染料又は顔料を含ませても良い。感光性層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層又は低感層／高感層にしても良い。各種の添加剤は感光性層、非感光性層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

【0048】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0049】実施例1

下記に示すように熱現像感光材料1の製造及び評価を行った。

【0050】〔写真用支持体の作製〕濃度0.170（コニカ（株）製デントメータPDA-65にて測定）に青色着色した、厚み175μmのPETフィルムの両面に8w/m²・分のコロナ放電処理を施した。

【0051】（感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製）水900ml中に平均分子量10万のオセインゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと（98/2）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを硝酸銀と等モル及び塩化イリジウムを銀1モル当たり1×10⁻⁴モルを含む水溶液を、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06μm、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理した後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤Aを得た。

【0052】（粉末有機銀塩Aの調製）4720mlの純水にベヘン酸111.4g、アラキジン酸83.8g、ステアリン酸54.9gを80℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。上記の有機酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、上記感光性ハロゲン化銀乳剤A（銀0.038モルを含む）と純水450mlを添加し5分間攪拌した。次に1Mの硝酸銀溶液760.6mlを2分間かけて添加し、さらに20分攪拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が2μS/cmになるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を実施した後、37℃にて重量減がなくなるまで温風乾燥を行い、粉末有機銀塩Aを得た。

【0053】（感光性乳剤分散液1調製）ポリビニルブチラール粉末（Monsanto社 Butvar B-79）14.57gをメチルエチルケトン1457gに溶解し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて攪拌しながら粉末有機銀塩A500gを徐々に添加して十分に混合した。その後1mmZrビーズ（東レ製）を80%充填したメディア型分散機（gettzmnn社製）にて周速13m、ミル内滞留時間0.5分間にて分散を行ない感光性乳剤分散液1を調製した。

【0054】〔感光層塗布液1の調製および塗布〕前記感光性乳剤分散液1（500g）およびMEK100gを攪拌しながら21℃に保温した。

【0055】ピリニジウムヒドロプロミドパープロミド（PHP、0.45g）を加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液3.25ml）を添加して30分攪拌した。

【0056】次に赤外増感色素1、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤（5-メチル-2

11

12

ーメルカプトベンズイミダゾール)の混合溶液(混合比率1:250:20、赤外増感色素で0.1%メタノール溶液、7ml)を添加して1時間攪拌した後に温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌する。

*【0057】13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール48gを添加して充分溶解してから、以下の添加物を添加する。

*【0058】

デスモデュールN3300(モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

1.10g

テトラクロロフタル酸

0.5g

4-メチルフタル酸

0.5g

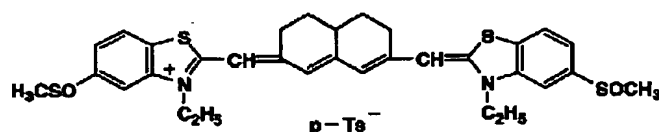
現像剤(1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン)

15g

【0059】

※※【化1】

赤外増感色素1



【0060】感光層塗布液を調製した後、13℃に保温して支持体上に塗布を行った。乾燥は75℃、5分間で行った。

★【0061】〈表面保護層〉以下の組成の液を湿潤厚さ20100μmになる様に感光層上に塗布した。

★【0062】

アセトン

175ml

メタノール

15ml

セルロースアセテートブチレート

8.0g

フタラジン

1.0g

テトラクロロフタル酸無水物

0.5g

平均粒径4μmの単分散シリカ

バインダーに対して1%(W/W)

〈バック面側塗布〉以下の組成の塗布液を湿潤厚さ80μmになるように塗布した。

☆【0063】

☆

ポリビニルブチラール(10%MEK溶液)

150ml

染料-B

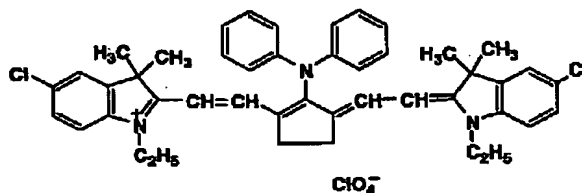
70mg

染料-C

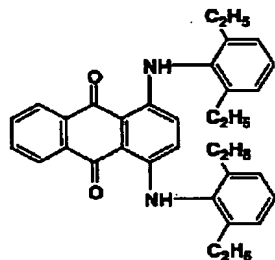
70mg

【0064】

【化2】



染料-C



【0065】《露光及び現像処理》上記のように作製した感光材料1の乳剤面側から、波長800nm～820nmの縦マルチモード化された半導体レーザーを露光源とした露光機によりレーザー走査による露光を与えた。この際に、感光材料の露光面と露光レーザー光の角度を75度として画像を形成した。(なお、当該角度を90度とした場合に比ベムラが少なく、かつ予想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた。)

その後ヒートドラムを有する自動現像機を用いて感光材料1の保護層とドラム表面が接触するようにして、110℃で15秒熱現像処理した。その際、露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、感度(未露光部分よりも1.0高い濃度を与える露光量の逆数)およびカブリで評価し、感光材料1の感度を100とする相対値で示した。なお、感度及びカブリとも濃度はコニカ(株)製デンストメータPDA-65にて測定した。

【0066】実施例2

実施例1を基本として変更部分を下記に示した。

【0067】(感光性ハロゲン化銀乳剤Bの調製) 57gのハイドロキノンモノスルホン酸のカリウム塩を15.4mlの蒸留水に加え、次いで33gのジー(2-エチルヘキシル)スルホンコハク酸銀をn-ヘプタン250mlを加え超音波処理した混合物を加え、超音波処理しながら500mlのn-ヘプタンに溶解した50gのイソブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、メタクリル酸(75/24.8/0.2mol%)の共重合体及び臭化ナトリウム水溶液(50mlの蒸留水に15gのNaBrを溶解)を加えた。白濁の混合物である感光性ハロゲン化銀乳剤Bを得た。

【0068】(粉末有機銀塩Bの調製) 4720mlの

純水にベヘン酸111.4g、アラキジン酸83.8g、ステアリン酸54.9gを80℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。上記の有機酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、平均分子量10万のオセインゼラチン7.5gを溶解した水溶液450mlを添加し5分間攪拌した。次に1Mの硝酸銀溶液760.6mlを2分間かけて添加し、さらに20分攪拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が2μS/cmになるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を実施した後、37℃にて重量減がなくなるまで温風乾燥を行い、粉末有機銀塩Bを得た。

【0069】(感光性乳剤分散液2調製) 実施例1と同様にして粉末有機銀塩Aを粉末有機銀塩Bにかえ調製した。

【0070】(感光層塗布液2の調製および塗布) 前記感光性乳剤分散液2(500g)および感光性ハロゲン化銀乳剤B(800g)を攪拌しながら21℃に保温した。

【0071】ピリニジウムヒドロプロミドパープロミド(PHP, 0.45g)を加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウム(10%メタノール溶液3.25ml)を添加して30分攪拌した。

【0072】次に赤外増感色素1、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤(5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール)の混合溶液(混合比率1:250:20、赤外増感色素で0.1%メタノール溶液、7ml)を添加して1時間攪拌した後に温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌する。

【0073】13℃に保温したまま、以下の添加物を添

加する。

* * 【0074】

デスモデュールN3300 (モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

	1. 10 g
テトラクロルフタル酸	0. 5 g
4-メチルフタル酸	0. 5 g
現像剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン)	15 g

感光層塗布液を調製した後、13℃に保温して支持体上に塗布を行った。乾燥は75℃、5分間で行った。

【0075】実施例3

実施例2を基本として変更部分を下記に示した。

【0076】(感光性ハロゲン化銀乳剤Cの調製) 下記のように熔融したAgIにRbIを溶解させることで均一性の高いRbAg₄I₃を生成した。

【0077】化学量論量のAgI及びRbIを研磨し、580℃においてアルミナ坩堝中でアルゴンガス気流のもと溶解させた。アルミナ坩堝をアルミニウム箔で覆って、溶解物が光に暴露されることを防いだ580℃での5分後に熔融材料を冷却し、24時間かけて室温まで冷却した。次いで、RbAg₄I₃化合物のインゴットを粉砕し、遮光容器中で2cm径のジルコニア球を用いて約5時間ボールミル粉砕した。得られた材料をX線回析(XRD)で調べたところ、約99%のRbAg₄I₃であることがわかった。

【0078】ボールミル粉砕したRbAg₄I₃100gをポリビニルブチラール(Monsanto社 Butvar B-79)の5重量%アセトン溶液1000mlに加え超音波処理し分散してアセトン分解した液(感光性ハロゲン化銀乳剤C)を調製した。 ※

デスモデュールN3300 (モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

	1. 10 g
テトラクロルフタル酸	0. 5 g
4-メチルフタル酸	0. 5 g
現像剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン)	15 g

感光層塗布液を調製した後、13℃に保温して支持体上に塗布を行った。乾燥は75℃、5分間で行った。

【0085】実施例4

実施例2を基本として変更部分を下記に示した。

【0086】(赤外増感された感光性ハロゲン化銀乳剤Bの調製) 感光性ハロゲン化銀乳剤B(800g)に赤外増感色素1、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤(5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール)の混合溶液(混合比率1:250:20、赤外増感色素で0.1%メタノール溶液、10ml)を添加して21℃1時間攪拌した。 ★

デスモデュールN3300 (モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

	1. 10 g
テトラクロルフタル酸	0. 5 g
4-メチルフタル酸	0. 5 g

* * 【0074】

デスモデュールN3300 (モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

	1. 10 g
テトラクロルフタル酸	0. 5 g
4-メチルフタル酸	0. 5 g
現像剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン)	15 g

※【0079】得られた材料をX線回析(XRD)で調べたところ、主としてβAgIであり少量のRb₂AgI₃を含有していた。

【0080】[感光層塗布液3の調製および塗布] 前記感光性乳剤分散液2(500g)および感光性ハロゲン化銀乳剤C(75ml)MEK50gを攪拌しながら21℃に保温した。

【0081】ピリニジウムヒドロプロミドパープロミド(PHP、0.45g)を加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウム(10%メタノール溶液3.25ml)を添加して30分攪拌した。

【0082】次に赤外増感色素1、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤(5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール)の混合溶液(混合比率1:250:20、赤外増感色素で0.1%メタノール溶液、7ml)を添加して1時間攪拌した後に温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌する。

【0083】13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール45gを添加して充分溶解してから、以下の添加物を添加する。

【0084】

	1. 10 g
テトラクロルフタル酸	0. 5 g
4-メチルフタル酸	0. 5 g
現像剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン)	15 g

★【0087】[感光層塗布液4の調製および塗布] 前記感光性乳剤分散液2(500g)および赤外増感された感光性ハロゲン化銀乳剤B(800g)を攪拌しながら13℃に保温した。

【0088】ピリニジウムヒドロプロミドパープロミド(PHP、0.45g)を加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウム(10%メタノール溶液3.25ml)を添加して30分攪拌した。

【0089】13℃に保温したまま、以下の添加物を添加する。

【0090】

	1. 10 g
テトラクロルフタル酸	0. 5 g
4-メチルフタル酸	0. 5 g

現像剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)
-2-メチルプロパン)

感光層塗布液を調製した後、13℃に保温して支持体上に塗布を行った。乾燥は75℃、5分間で行った。

【0091】実施例5

実施例3を基本として変更部分を下記に示した。

【0092】(赤外増感された感光性ハロゲン化銀乳剤Cの調製) 感光性ハロゲン化銀乳剤C (75ml) に赤外増感色素1、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤 (5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール) の混合溶液 (混合比率1:250:20、赤外増感色素で0.1%メタノール溶液、7ml) を添加して21℃1時間攪拌した。

【0093】[感光層塗布液5の調製および塗布] 前記*

デスモデュールN3300 (モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

テトラクロルフタル酸

4-メチルフタル酸

現像剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)
-2-メチルプロパン)

感光層塗布液を調製した後、13℃に保温して支持体上に塗布を行った。乾燥は75℃、5分間で行った。

* 感光性乳剤分散液2 (500g) および赤外増感された感光性ハロゲン化銀乳剤C (82ml) MEK50gを攪拌しながら13℃に保温した。

【0094】ピリニジウムヒドロプロミドパープロミド (PHP、0.45g) を加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウム (10%メタノール溶液3.25ml) を添加して30分攪拌した。

【0095】13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール45gを添加して充分溶解してから、以下の添加物を添加する。

【0096】

1. 10g

0.5g

0.5g

15g

※【0097】

※【表1】

		ex situ AgX	有機銀混合前に 赤外増感	AgX 添加位置	感度	カブリ
実施例1	比較例	水系分散	なし	有機銀調整時	100	0.23
実施例2	本発明	有機溶剤系分散	なし	感光層塗布液調整時	103	0.19
実施例3	本発明	有機溶剤系分散	なし	感光層塗布液調整時	108	0.21
実施例4	本発明	有機溶剤系分散	あり	感光層塗布液調整時	117	0.19
実施例5	本発明	有機溶剤系分散	あり	感光層塗布液調整時	125	0.22

【0098】表1から、本発明の感光材料は、感度が高く、カブリが低いことが判る。

【0099】

【発明の効果】本発明により、カブリ発生が少なく、赤外分光感度が向上した熱現像感光材料及びその製造方法を提供することができた。